



リチウム空気電池の正極生成物の同定

近藤 敏啓, 前田 和乃, 寄田 明日美
お茶の水女子大学

キーワード：リチウム空気電池, リチウム酸素電池, 正極反応, 正極生成物

1. 背景と研究目的

リチウム空気電池 (LAB) は理論エネルギー密度が最も高く、その開発・実用化が期待されている次世代の蓄電池であるが、実用化に至るにはまだまだ課題が多い。特に正極反応は、副生成物が多く、反応メカニズムも完全にはわかっていない^[1]。そこで本研究では、LAB の正極における放電反応生成物を特定するために、お茶の水女子大学にて一定の電気量充電させた LAB セルを BL8S1 ビームラインに持ち込み、セルを解体することなく非破壊的に放射光利用 X 線回折測定を実施して、正極生成物の同定を試みた。今回は、電解液として 0.5 M LiTFSI + 0.5 M LiNO₃ + 0.2 M LiBr を含むテトラグライム溶液 (552) と 0.5 M LiTFSI + 0.5 M LiNO₃ を含むテトラグライム溶液 (550) の 2 種類を用いて、放電中の酸素の流し方を変えて、正極生成物を決定した。

2. 実験内容

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、BL8S1 ビームラインの回折計への設置用に新たに作成した電解セルに、ガス拡散層としてカーボンペーパー、正極にケッチェンブラック自立膜、セパレータとしてポリオレフィン膜、電解液支持用としてガラスフィルター、負極としてリチウム箔をセットし、552 および 550 電解液を加えた。グローブボックスから取り出した電解セルに、酸素ガスを 5 分通気し、そのまま流し放なし (0.3 L/min) と通気を止めた場合とで、0.5 mA/cm² の定電流で 20 時間 (8 mAh/cm²) 放電させた。セルを密閉した状態で、BL8S1 ビームラインに輸送し、回折計にセットした。ビームサイズを 0.5 mm × 0.2 mm に絞った入射光 (14.37 keV、 $\lambda = 0.863 \text{ \AA}$) を試料に照射し、17° ~ 33° の回折角の範囲の回折光強度を測定した。

3. 結果および考察

552 電解液中で酸素を流し放し、および 550 電解液中で酸素を流し放しおよび酸素通気を止めた場合の回折パターンを Fig. 1 に示す。全ての試料において、回折角が 18.3°、19.4°、31.9° にピーク (ピーク*) が観測され、主生成物は Li₂O₂ であることがわかった^[1]。また、酸素を流し放しの場合には、552、550 ともに LiOH 一水和物 (LiOH · H₂O) に帰属される小さなピークが 18.5° (ピーク a) に観測されたのに対し、酸素通気を止めて放電させた試料では、LiOH · H₂O のピーク強度が相対的に増えたのに加えて、LiOH 無水物に帰属される大きな回折ピーク (ピーク b) が観測された。現在、これらの原因について検討中である。

4. 参考文献

1. M. Aoki, D. Dilixiati, M. Ushijima, S. Yamada, and T. Kondo, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 15051 – 15061.

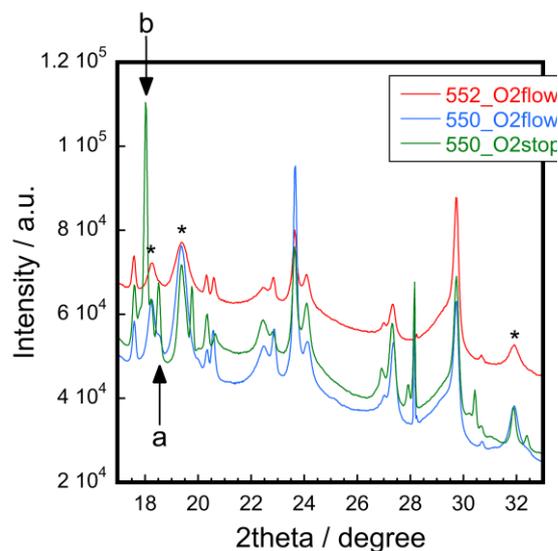


Fig. 1 XRD patterns of the samples discharged in 552 and 550 electrolytes under O₂ flow and O₂ stop.